

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-335372

(43)Date of publication of application : 07.12.1999

(51)Int.Cl. C07D317/34
B01J 27/08
C07D319/06
C07D321/06
// C07B 61/00

(21)Application number : 10-142969

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL
KAGAKU GIJUTSU SENRYAKU SUISHIN KIKO

(22)Date of filing : 25.05.1998

(72)Inventor : SONE MASATO
SAKO TAKESHI
KANZAWA CHIYOJI

(54) PRODUCTION OF CARBONATE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for the production of a carbonate compound in extremely high reactivity and selectivity without generating harmful waste materials and, accordingly, suitable for the mass-production of a carbonate compound on an industrial scale at a low cost.

SOLUTION: A carbonate compound is produced by reacting (A) a cyclic ether compound selected from a 2-10C cyclic ether and a substituted cyclic ether produced by substituting a part of the above cyclic ether with an organic residue with (B) carbon dioxide of supercritical state in the presence of a salt of a metallic element selected from the group IA, IIA, IIB and IIIA elements of the periodic table.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-335372

(43)公開日 平成11年(1999)12月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 7 D 317/34		C 0 7 D 317/34	
B 0 1 J 27/08		B 0 1 J 27/08	X
C 0 7 D 319/06		C 0 7 D 319/06	
321/06		321/06	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 8 頁)			

(21)出願番号 特願平10-142969
(22)出願日 平成10年(1998)5月25日

(71)出願人 000001144
工業技術院長
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(74)上記1名の復代理人 弁理士 秋元 輝雄 (外1名)
(71)出願人 597071652
財団法人 化学技術戦略推進機構
東京都台東区柳橋2丁目22番13号
(74)上記1名の代理人 弁理士 秋元 輝雄
(72)発明者 曾根 正人
茨城県つくば市梅園2-27-5

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カーボネート化合物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 反応性、選択性が非常に高く、有害な廃棄物が排出されない特徴を有するので工業的に有利に経済的にカーボネート化合物を大量製造するのに適しているカーボネート化合物の製造方法を提供する。

【解決手段】 (A)炭素数2～10の環状エーテルおよびその一部が有機残基により置換された置換環状エーテルより選ばれる環状エーテル化合物、ならびに(B)超臨界状態の二酸化炭素を、周期律表ⅠA族、ⅡA族、ⅢB族およびⅣA族から選ばれる金属元素の金属塩の存在下に反応させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 炭素数2～10の環状エーテルおよびその一部が有機残基により置換された置換環状エーテルより選ばれる環状エーテル化合物、ならびに (B) 超臨界状態の二酸化炭素を、周期律表ⅠA族、ⅡA族、ⅢB族およびⅣA族から選ばれる金属元素の金属塩の存在下に反応させることを特徴とするカーボネート化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はカーボネート化合物の製造方法に関するものである。更に詳しくは環状エーテル化合物と特定状態の二酸化炭素とを、特定の金属塩の存在下で反応させることによるカーボネート化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 カーボネート化合物は、従来より溶剤および化学原料として用いられてきており、さらに最近では、ある種のカーボネートを軽油に添加するとディーゼルエンジン排ガス中のパーティキュレート (PM) を減少させる効果があると報告されている [有馬輝芳ら、第12回内燃機関シンポジウム講演論文集、413 (1995)]。

【0003】 カーボネート化合物としては、広く用いられているものとしてはジメチルカーボネートとポリカーボネートが挙げられる。一般に、前者はメタノールと二酸化炭素および酸素 (あるいは一酸化窒素) との反応で得られ、後者は主にホスゲンとビスフェノールAから製造されている。これらは一酸化炭素やホスゲンのように有毒な化合物を用いており、工業的に大量製造することは環境汚染の点より問題がある。

【0004】 また、エポキシドや他の環状エーテル類と二酸化炭素を反応させて環状カーボネートを生成する反応は以前より知られている。例えば、平井らはプロピレンオキシドと二酸化炭素と水素との反応の際にプロピレンカーボネートが副生していることを報告している [H. Hirai et al., Chem. Lett., 517 (1977).]。また馬場らはオキセタンからトリメチレンカーボネートが生成することを報告している [A. baba et al., Tetrahedron Lett., 26, 1323 (1985).]。またその他にもカーボネートの製造方法として多くの企業より種々の方法が提案されている (米国特許第 5,095,124号明細書、欧州特許第543249号明細書、特開平7-206846号公報、特開平7-206847号公報、特開平7-206848号公報、特開平8-53396号公報など)。

【0005】 しかしながらこれらの反応はいずれも常圧ないし適当な加圧下の条件で行われており、またいくつかの例においては単純なアルカリ金属塩を触媒に用いているが、プロトン性、あるいは非プロトン性の極性溶剤の存在が必要であったり、あるいは第4級アンモニウ

ム塩や第4級ホスホニウム塩、クラウンエーテルなどが必要であったりしている。また他の例においては高価かつ取り扱いの難しい Ph_4SbI やこれと Ph_3P を組み合わせた触媒が用いられている。そのうえ反応条件が厳しいにも関わらず、カーボネート化合物への反応率、選択率が低い例が多い。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題を解決するものであり、本発明の目的は、反応性、選択性、安全性が非常に高く、カーボネート類を製造する反応装置は必ずしも大型化する必要はなく、有害な廃棄物などが排出されないなどの特徴を有するので工業的に有利に経済的に大量製造するに適したカーボネート化合物の製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはカーボネート化合物を如何に高効率で製造するか、即ち反応率、選択率を向上させるために鋭意研究を行った結果、特定金属塩の存在下、超臨界という特定状態の二酸化炭素を用いると二酸化炭素が試薬であると同時に非常によい反応媒体として作用し、さらに従来の溶液反応では触媒分子が溶媒和されており、これを壊すために極限溶媒の添加が必要であるが、超臨界状態ではこの溶媒和が消失あるいは軽減されるために反応速度が大きく、選択性が高くなることを見出し、本発明を完成させるに至った。なお、この効果は超臨界状態に特有のものであり、亜臨界状態では著しい効果は認められない。

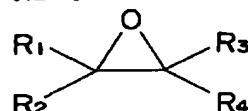
【0008】 すなわち本発明は、A) 炭素数2～10の環状エーテルおよびその一部が有機残基により置換された置換環状エーテルより選ばれる環状エーテル化合物、ならびに (B) 超臨界状態の二酸化炭素を、周期律表ⅠA族、ⅡA族、ⅢB族およびⅣA族から選ばれる金属元素の金属塩の存在下に反応させることを特徴とするカーボネート化合物の製造方法に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】 以下、本発明によるカーボネート化合物の製造方法について詳細に説明する。本発明において原料として使用する環状エーテル化合物は、前述のとおり、炭素数2～10の環状エーテルおよびその一部が有機残基により置換された置換環状エーテルより選ばれるものであり、例えば、環状エーテル化合物として、一般式 (1) で表される化合物や一般式 (2) で表される化合物が挙げられる。

【0010】

【化1】



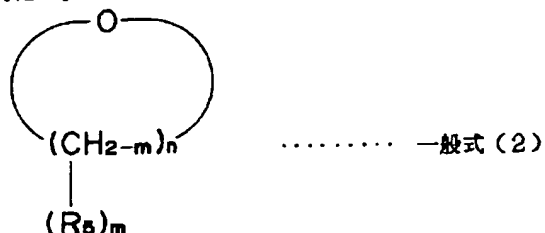
..... 一般式 (1)

【0011】 (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は各々

水素または炭素数1～15の炭化水素基、または置換炭化水素基から選ばれる有機残基を示し、各々同一の基でも異なる基でもよく、またR₁、R₂、R₃及びR₄がお互いに結合して環を形成していてもよい。その際に各環は酸素、硫黄あるいは窒素などのヘテロ原子を介して環を形成していてもよい。)

【0012】

【化2】



【0013】(式中、mは0または1、nは3～10の整数、R_sは炭素数1～15の炭化水素基、または置換炭化水素基から選ばれる有機残基を示す。ただしR_sは環を形成するすべての炭素に結合する必要はない。)

【0014】さらに詳しくは、前記一般式(1)および前記一般式(2)において、式中のR₁、R₂、R₃、R₄およびR₅の示すところの有機残基としては、まず、炭素数1～15、好ましくは1～8の炭化水素基が挙げられる。係る炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、アラルキル基などが挙げられ、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、およびデシル基などが例示され、アリール基としては、フェニル基、o-, m-, p-トリル基、α-, β-ナフチル基、などが例示される。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、グリシジル基など、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アラルキル基としては、ベンジル基などが例示される。

【0015】また、置換炭化水素基における置換基としては、ハロゲン、アミノ基、ニトロ基、カルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アセトキシ基、水酸基、メルカプト基、スルホン基が挙げられる。なお、置換炭化水素基のベースとなる炭化水素基としては前記のものが挙げられる。

【0016】置換基がハロゲンの場合の置換基としては、フッ素、塩素および臭素が、置換基がアミノ基の置換基としては、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、N-フェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N-エチル-N-フェニルアミノ基、N-フェニル-N-i-プロピルアミノ基、エタノールアミノ基、ジエタ

ノールアミノ基、モルフォリル基などが例示される。

【0017】カルボニル基としてはアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基が、カルボキシ基としてはアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基などが、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基などが例示される。

【0018】前記一般式(1)で表される環状エーテル化合物としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-, 2,3-ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1,2-, 2,3-ペンテンオキシド、1,2-, 2,3-, 3,4-ヘキセンオキシド、1,2-, 2,3-, 3,4-ヘプテンオキシド、1,2-, 2,3-, 3,4-, 4,5-オクテンオキシド、1,2-, 2,3-, 3,4-, 4,5-ノネンオキシド、シクロペンチルエチレンオキシド、1,1-, 1,2-ビスシクロペンチルエチレンオキシド、シクロヘキシルエチレンオキシド、1,1-, 1,2-ビスシクロヘキシルエチレンオキシド、スチレンオキシド、スチルベンオキシド、シクロペンテンオキシド、1-メチルシクロペンテンオキシド、1,2-ジメチルシクロペンテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、1-メチルシクロヘキセンオキシド、1,2-ジメチルシクロヘキセンオキシド、シクロオクテンオキシド、1-メチルシクロオクテンオキシド、1,2-ジメチルシクロオクテンオキシド、1,5-シクロオクタジエンジオキシド、ノルボルネンオキシド、ノルボルナジエンジオキシド、ビニルノルボルネンジオキシド、エチリデンノルボルネンジオキシド、ビニルシクロヘキセンジオキシド、テトラヒドロインデンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、グリシドール、グリシジルブチレート、グリシジメタクリレート、グリシジリンイソプロピルエーテル、グリシジル-1-ナフチルエーテル、ジグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0019】本発明においては、これらのアルキレンオキシドのみに限定されるものではなく、炭素原子二つと酸素原子一つで形成される3員環をその構造式の中に少なくとも一つは含むもの、いわゆるエポキシ系化合物であればさしつかえない。本発明では、これらの一種以上を反応に供する。

【0020】前記一般式(2)で表される環状エーテル化合物としては、例えば、オキセタン、2,3-ビス(フルオロメチル)オキセタン、3,3-ビス(フルオロメチル)オキセタン、2,2,3,3-テトラフルオロオキセタン、2,3-ビス(クロロメチル)オキセタン、3,3-ビス(クロロメチル)オキセタン、3-クロロオキセタン、3-クロロメチルオキセタン、3-(クロロメチル)-3-メチルオキセタン、2,2-ビス(4-クロロフェニル)-3,3,4-トリメチルオキセタン、2,3-ビス(ブromoメチル)オキセタン、3,3-ビス(ブromoメチル)オキセタン、3-ブromoメチル-3-メチルオキ

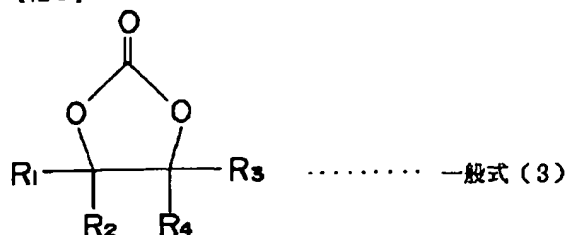
セタン、3-[6-ブプロモヘキシル]オキシ]メチル]
 -3-メチルオキシセタン、3-ブプロモ-2,3,3-トリフ
 ルオロオキシセタン、3,3-ビス(イオドメチル)オキシ
 セタン、2-メチルオキシセタン、3-メチルオキシセタン、
 2,2-ジメチルオキシセタン、2,3-ジメチルオキシセ
 タン、2,4-ジメチルオキシセタン、3,3-ジメチルオキシ
 セタン、3,3-ジエチルオキシセタン、2-エチニルオキシ
 セタン、2-エチニル-2-メチルオキシセタン、2-(3-
 ブテニルオキシセタン、2-フェニルオキシセタン、3-
 (メトキシメチル)-3-メチルオキシセタン、3,3-ビス
 (エトキシメチル)オキシセタン、3-メチルオキシセ
 タンメタノール、2-オキシセタンメタノール、3-オキシ
 セタンメタノール、2,3-オキシセタンジメタノール、3,3-
 -オキシセタンジメタノール、2,3-オキシセタンジオ
 ル、2,4-オキシセタンジオール、3-オキシセタノール、
 2,2-ジメチル-3-オキシセタノール、2,3-ジフェニ
 ル-3-オキシセタノール、2-オキシセタノール、2,4-オ
 キセタンジオン、2-オキシセタンペンタン酸、3-オキ
 セタンヘプタン酸、テトラヒドロフラン、テトラヒド
 ロ-2-メチルフラン、テトラヒドロ-3-メチルフラ
 ン、テトラヒドロ-2,5-ジメチルフラン、テトラヒド
 ロ-2,2,5,5-テトラメチルフラン、テトラヒドロ-2-
 メチレンフラン、テトラヒドロ-2-(2-プロペニ
 ル)フラン、テトラヒドロ-2-フェニルフラン、テト
 ラヒドロ-4-メチル-2-(3-メチル-1,3-ブタ
 ジエニル)フラン、テトラヒドロ-2,5-ビス(イオド
 メチル)フラン、テトラヒドロ-3-メトキシメチル
 フラン、テトラヒドロ-2-メトキシフラン、テトラヒド
 ロ-2,5-ジメトキシフラン、テトラヒドロ-2,5-ビス
 (3,4,5-トリメトキシフェニル)フラン、テトラヒ
 ドロ-2,5-ジメトキシフラン、テトラヒドロ-3,4-
 ジメトキシフラン、テトラヒドロ-(2-プロピオニ
 ル)フラン、テトラヒドロピラン、オキシパン、2-クロ
 ロメチルオキシパン、4-クロロ-7-メチル-2-
 (1-メチルエチル)オキシパン、4-クロロ-2-メ
 チル-7-(2-フェニルエチル)オキシパン、3-エ
 チリデン-2-メチルオキシパン、2-フェニルオキシ
 パン、4-メチル-2-(3-メチル-1,3-ブタジ
 エニル)オキシパン、2-ヘキシル-7-プロピルオキシ
 パン、2-オキシパン酢酸、2,7-オキシパンジオン、
 2-オキシパンエタノール、2-オキシパンメタノ
 ル、2-オキシパノール、3-オキシパノール、4-オ
 キセパノール、2-オキシパノン、3-オキシパ
 ノン、4-オキシパノン、ジヒドロキシ-2-オキシパ
 ノン、オキシカン、オキシナン、オキシカンな
 どが例示される。さらにこれらの化合物のアルキレン部
 分に炭素数0~5のアルキル基が置換基として導入され
 たものでもよい。

【0021】従って、本発明において製造されるアルキ
 レンカーボネート化合物とは前記のアルキレンオキシド

から製造される一般式(3)で示されるカーボネート化
 合物や、

【0022】

【化3】

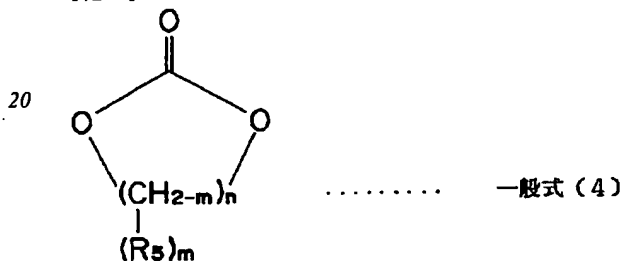


【0023】(式中、R1、R2、R3及びR4は前記
 一般式(1)と同様のものを示す。)

【0024】一般式(4)で示されるカーボネート化
 合物である。

【0025】

【化4】



【0026】(式中、m、n、R5は前記一般式(2)
 と同様のものを示す。)

【0027】具体的には、例えばエチレンカーボネ
 ート、プロピレンカーボネート、1,2-、2,3-ブチレン
 カーボネート、イソブチレンカーボネート、1,2-、2,
 3-ペンテンカーボネート、1,2-、2,3-、3,4-ヘ
 キセンカーボネート、1,2-、2,3-、3,4-ヘブテン
 カーボネート、1,2-、2,3-、3,4-、4,5-オクテ
 ンカーボネート、1,2-、2,3-、3,4-、4,5-ノネン
 カーボネート、シクロペンチルエチレンカーボネート、
 1,1-、1,2-ビスシクロペンチルエチレンカーボネ
 ート、シクロヘキシルエチレンカーボネート、1,1-、
 1,2-ビスシクロヘキシルエチレンカーボネート、スチ
 レンカーボネート、スチルベンカーボネート、シクロ
 ペンテンカーボネート、1-メチルシクロペンテンカー
 ボネート、1,2-ジメチルシクロペンテンカーボネート、
 シクロヘキセンカーボネート、1-メチルシクロヘキセ
 ンカーボネート、1,2-ジメチルシクロヘキセンカー
 ボネート、シクロオクテンカーボネート、1-メチルシク
 ロオクテンカーボネート、1,2-ジメチルシクロオクテ
 ンカーボネート、1,5-シクロオクタジエンジカーボネ
 ート、ノルボルネンカーボネート、ノルボルナジエンジ
 カーボネート、ビニルノルボルネンジカーボネート、エ
 チリデンノルボルネンジカーボネート、ビニルシクロヘ
 キセンジカーボネート、テトラヒドリンデンジカーボ

ネート、ジシクロペンタジエンジカーボネート、4 - ヒドロキシメチル-1,3 - ジオキソラン-2 - オン、

((1,3 - ジオキソラン-2 - オン) イル) メチルブチレート、((1,3 - ジオキソラン-2 - オン) イル) メチルメタクリレート、((1,3 - ジオキソラン-2 - オン) イル) メチルイソプロピルエーテル、((1,3 - ジオキソラン-2 - オン) イル) メチル-1 - ナフチルエーテル、ビス ((1,3 - ジオキソラン-2 - オン) イル) メチル) エーテル、1,3 - ジオキサン-2 - オン、4,5 - ビス (フルオロメチル) 1,3 - ジオキサン-2 - オン、5,5 - ビス (フルオロメチル) -1,3 - ジオキサン-2 - オン、4,4,5,5 - テトラフルオロ-1,3 - ジオキサン-2 - オン、4,5 - ビス (クロロメチル) -1,3 - ジオキサン-2 - オン、5,5 - ビス (クロロメチル) -1,3 - ジオキサン-2 - オン、5 - クロロ-1,3 - ジオキサン-2 - オン、5 - クロロメチル-1,3 - ジオキサン-2 - オン、5 - (クロロメチル) -5 - メチル-1,3 - ジオキサン-2 - オン、4,4 - ビス (4 - クロロフェニル) -5,5,6 - トリメチル-1,3 - ジオキサン-2 - オン、4,5 - ビス (プロモメチル) -1,3 - ジオキサン-2 - オン、5,5 - ビス (プロモメチル) -1,3 - ジオキサン-2 - オン、5 - プロモメチル-5 - メチル-1,3 - ジオキサン-2 - オン、5 - [[6 - プロモヘキシル] オキシ] メチル] -5 - メチル-1,3 - ジオキサン-2 - オン、5 - プロモ-4,5,5 - トリフルオロ-1,3 - ジオキサン-2 - オン、5,5 - ビス (イオドメチル) -1,3 - ジオキサン-2 - オン、4 - メチル-1,3 - ジオキサン-2 - オン、5 - メチル-1,3 - ジオキサン-2 - オン、4,4 - ジメチル-1,3 - ジオキサン-2 - オン、4,5 - ジメチル-1,3 - ジオキサン-2 - オン、4,6 - ジメチル-1,3 - ジオキサン-2 - オン、5,5 - ジメチル-1,3 - ジオキサン-2 - オン、5,5 - ジエチル-1,3 - ジオキサン-2 - オン、4 - エテニル-1,3 - ジオキサン-2 - オン、4 - エテニル-4 - メチル-1,3 - ジオキサン-2 - オン、4 - (3 - ブテニル) -1,3 - ジオキサン-2 - オン、4 - フェニル-1,3 - ジオキサン-2 - オン、5 - (メトキシメチル) -5 - メチル-1,3 - ジオキサン-2 - オン、5,5 - ビス (エトキシメチル) -1,3 - ジオキサン-2 - オン、3 - メチル-3 - ヒドロキシメチル-1,3 - ジオキサン-2 - オン、4 - ヒドロキシメチル-1,3 - ジオキサン-2 - オン、5 - ヒドロキシメチル-1,3 - ジオキサン-2 - オン、4,5 - ビス (ヒドロキシメチル) -1,3 - ジオキサン-2 - オン、5,5 - ビス (ヒドロキシメチル) -1,3 - ジオキサン-2 - オン、4,5 - ビス (ヒドロキシ) -1,3 - ジオキサン-2 - オン、4,6 - ビス (ヒドロキシメチル) -1,3 - ジオキサン-2 - オン、5 - ヒドロキシ-1,3 - ジオキサン-2 - オン、4,4 - ジメチル-5 - ヒドロキシ-1,3 - ジオキサン-2 - オン、4,5 - ジフェニル-5 - ヒドロキシ-1,3 - ジオキ

サン-2 - オン、(4 - (1,3 - ジオキサン-2 - オン) イル) -5 - ペンタン酸、(5 - (1,3 - ジオキサン-2 - オン) イル) -7 - ヘプタン酸、1,3 - ジオキセパン-2 - オン、4 - メチル-1,3 - ジオキセパン-2 - オン、5 - メチル-1,3 - ジオキセパン-2 - オン、4,7 - ジメチル-1,3 - ジオキセパン-2 - オン、4,4,7,7 - テトラメチル-1,3 - ジオキセパン-2 - オン、4 - メチレン-1,3 - ジオキセパン-2 - オン、4 - (2-プロペニル) -1,3 - ジオキセパン-2 - オン、4 - フェニル-1,3 - ジオキセパン-2 - オン、5 - メチル-4 - (3 - メチル-1,3 - ブタジエニル) -1,3 - ジオキセパン-2 - オン、4,7 - ビス (イオドメチル) -1,3 - ジオキセパン-2 - オン、4 - メトキシメチル-1,3 - ジオキセパン-2 - オン、4 - メトキシ-1,3 - ジオキセパン-2 - オン、4,7 - ジメトキシ-1,3 - ジオキセパン-2 - オン、4,7 - ビス (3,4,5 - トリメトキシフェニル) -1,3 - ジオキセパン-2 - オン、4,7 - ジメトキシ-1,3 - ジオキセパン-2 - オン、5,6 - ジメトキシ-1,3 - ジオキセパン-2 - オン、4 - プロピオニル-1,3 - ジオキセパン-2 - オン、1,3 - ジオキソカン-2 - オン、1,3 - ジオキソナン-2 - オン、4 - クロロメチル-1,3 - ジオキソナン-2 - オン、6 - クロロ-9 - メチル-4 - (1 - メチルエチル) -1,3 - ジオキソナン-2 - オン、6 - クロロ-4 - メチル-9 - (2 - フェニルエチル) -1,3 - ジオキソナン-2 - オン、5 - エチリデン-4 - メチル-1,3 - ジオキソナン-2 - オン、4 - フェニル-1,3 - ジオキソナン-2 - オン、6 - メチル-4 - (3 - メチル-1,3 - ブタジエニル) -1,3 - ジオキソナン-2 - オン、4 - ヘキシル-9 - プロピル-1,3 - ジオキソナン-2 - オン、4 - (1,3 - ジオキソナン-2 - オン) -イル酢酸、4 - (1,3 - ジオキソナン-2 - オン) -イルエタノール、4 - (1,3 - ジオキソナン-2 - オン) -イルメタノール、4 - ヒドロキシ-1,3 - ジオキソナン-2 - オン、5 - ヒドロキシ-1,3 - ジオキソナン-2 - オン、6 - ヒドロキシ-1,3 - ジオキソナン-2 - オン、1,3 - ジオキソナン-2,4 - ジオン、1,3 - ジオキソナン-2,5 - ジオン、1,3 - ジオキソナン-2,6 - ジオン、1,3 - ジオキソ-4,6 - ジエニ-ナン-2 - オン、1,3 - ジオキセカン-2 - オンなどが例示される。また、アルキレン部分に分岐があってもかまわない。

【0028】本発明の製造方法においては、環状エーテル化合物と、超臨界状態の二酸化炭素を、周期律表 I A 族、II A 族、III 族および I II A 族から選ばれた元素の塩を触媒として用いて反応させることを特徴とする。この塩における元素としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、ルビジウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウムなどが挙

げられ、なかでもリチウム、ナトリウム、カリウムなどで例示されるアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどで例示されるアルカリ土類金属およびホウ素、アルミニウムなどで例示されるアルミ族が望ましい。

【0029】また前記塩としてはフッ化物、塩化物、臭化物、沃化物、硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩などの有機酸塩およびp-トルエンスルホン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩などのスルホン酸塩などが挙げられる。また、これらは部分的に塩を形成しているものでも良く、さらには1分子当たり1~数十分子の結晶水もしくは構造水を含んでいる含水金属塩も使用できる。

【0030】前記塩として具体的には、例えば、フッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、硫酸リチウム、硫酸水素リチウム、リン酸三リチウム、リン酸一水素二リチウム、リン酸二水素リチウム、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、酢酸リチウム、プロピオン酸リチウム、酪酸リチウム、ベンゼンスルホン酸リチウム、p-トルエンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸一水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酢酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、酪酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウム、硫酸水素カリウム、リン酸三カリウム、リン酸一水素二カリウム、リン酸二水素カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸カリウム、酪酸カリウム、ベンゼンスルホン酸カリウム、p-トルエンスルホン酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム、フッ化マグネシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸水素マグネシウム、二リン酸三マグネシウム、リン酸一水素マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素マグネシウム、酢酸マグネシウム、プロピオン酸マグネシウム、酪酸マグネシウム、ベンゼンスルホン酸マグネシウム、p-トルエンスルホン酸マグネシウム、トリフルオロメタンスルホン酸マグネシウム、フッ化カルシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸水素カルシウム、二リン酸三カルシウム、リン酸一水素カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸水素カルシウム、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、酪酸カルシウム、ベンゼンスルホン酸カルシウム、p-トルエンスルホン酸カルシウム、トリフルオロメタンスルホン酸カルシウム、フッ化ストロンチウム、塩化ストロンチ

ウム、臭化ストロンチウム、ヨウ化ストロンチウム、硫酸ストロンチウム、硫酸水素ストロンチウム、二リン酸三ストロンチウム、リン酸一水素ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、炭酸水素ストロンチウム、酢酸ストロンチウム、プロピオン酸ストロンチウム、酪酸ストロンチウム、ベンゼンスルホン酸ストロンチウム、p-トルエンスルホン酸ストロンチウム、トリフルオロメタンスルホン酸ストロンチウム、フッ化バリウム、塩化バリウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウム、硫酸バリウム、硫酸水素バリウム、二リン酸三バリウム、リン酸一水素バリウム、炭酸バリウム、炭酸水素バリウム、酢酸バリウム、プロピオン酸バリウム、酪酸バリウム、ベンゼンスルホン酸バリウム、p-トルエンスルホン酸バリウム、トリフルオロメタンスルホン酸バリウム、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三ヨウ化ホウ素、フッ化アルミニウム、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、硫酸アルミニウム、リン酸三アルミニウム、炭酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、酪酸アルミニウム、ベンゼンスルホン酸アルミニウム、p-トルエンスルホン酸アルミニウム、トリフルオロメタンスルホン酸アルミニウム、などが挙げられる。もちろん、これらの金属塩を2種以上混合して使用してもよい。

【0031】また、本発明に於いては、これらの金属塩を任意の担体に担持したものを用いてもよい。係る担体としてはシリカ、ボリア、アルミナ、シリコンカーバイド、チタニア、ジルコニア、珪藻土などを挙げることができる。

【0032】次に本発明の製造方法における反応条件について述べる。まず、本発明に於いて用いる二酸化炭素は、超臨界状態のものであることが必須である。超臨界状態とは、超臨界点以上の条件、すなわち臨界温度304.5 K以上かつ臨界圧力7.387 MPa以上の範囲の状態をいう。

【0033】本発明の製造方法における環状エーテル化合物と二酸化炭素の反応方法はバッチ式、セミバッチ式又は連続流通式のいずれの方法においても実施される。

【0034】反応状態は触媒として作用する金属塩が、超臨界状態の二酸化炭素に一部あるいは全部が溶けた、あるいは全く溶解しない超臨界状態で実施され、前述のとおり二酸化炭素の超臨界点以上の条件、すなわち臨界温度304.5 K以上かつ臨界圧力7.387 MPa以上で実施されることが必須である。

【0035】なお、反応温度は304.5 K以上である限り特に限定されないが、好ましくは304.5 K~573.2 K、更に好ましくは333.2 K~393.2 Kの範囲である。反応温度があまりに低い場合は反応速度が極端に低下し、効率のよい製造方法とはならない。

【0036】反応圧力は7.387 MPa以上である限り特に限定されないが、好ましくは7.387 MPa~

30. 398MPa、更に好ましくは臨界圧力7.650MPaから15.199MPaの範囲である。反応圧力があまりに低い場合では反応速度が極端に低下し、効率のよい製造方法とはならない。

【0037】更に本発明を実施するに当たり、例えばバッチ反応を実施する際には、その反応時間が特に限定されることはないが好ましくは数秒から30時間程度であり、更に好ましくは5分から15時間程度である。また、連続流通式において実施する場合には完全混合槽、固定床、流動床などの方法により実施されるが、触媒の接触時間は特に限定はされないが好ましくは0.1秒から10時間程度であり、更に好ましくは1秒から5時間の範囲である。あまりに接触時間が短時間であれば反応は十分進行しない。

【0038】反応を実施するに際し原料である環状エーテル化合物と超臨界二酸化炭素の仕込み組成は上記の圧力条件を満たす限り限定はされないが、環状エーテル化合物の高い転化率を達成するためには環状エーテル化合物に対する二酸化炭素のモル比を高くすることが好ましい。本発明においては環状エーテル化合物に対する二酸化炭素のモル比は通常1から200、好ましくは5~1000の範囲で実施されることが望ましい。

【0039】本発明における触媒の使用量は特に限定されないが、例えばバッチ反応あるいは完全混合槽流通式反応によって反応を実施する場合には好ましくは原料である環状エーテル化合物に対し、触媒である塩を通常0.0001~20モル%であり、好ましくは0.001~10モル%である。

【0040】前記反応の終了時には、反応生成物であるカーボネート化合物は、通常、二酸化炭素中に溶けたり、相分離したりしている。

【0041】前者の場合、減圧及び/または降温過程で二酸化炭素を系外に排出することで、あるいは超臨界抽出することで、またあるいは適当な媒体を添加することでカーボネート化合物を反応系から分離することができる。

【0042】後者の場合は取り出し部分を工夫することによって容易にカーボネート化合物を分離できる。また最初から反応系中に適当な溶剤を存在させることによって生成物であるカーボネート化合物を分離させる方法も可能である。分離したカーボネート化合物中に残留している触媒は通常の水洗、蒸留、抽出などの操作で分離できるが、この他、反応直後に超臨界抽出することにより単離することも可能である。未反応のオキシド化合物あるいは環状エーテル化合物および二酸化炭素はそのまま反応に再利用させることも可能である。

【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。しかしながら本実施例は本発明を具体的に説明したものであり、本発明はこれら実施例のみに限定される

ものではない。

【0044】実施例1

プロピレンオキシド（東京化成工業株式会社）10g（172mmol）と無水臭化リチウム0.149g（1.72mmol）（関東化学株式会社）を50mlの耐圧反応容器に仕込み、液体二酸化炭素を8.1MPaで圧入し、373.2Kで1時間反応させた。1時間経過後、容器内の状態をUVスペクトルにより観測した。これにより超臨界二酸化炭素中にはカーボネートのみが存在していることを確認した。反応終了後、反応液を室温にまで冷却し、放圧後反応器から反応生成物を取り出し、ガスクロマトグラフィー法により生成物を分析したところ収率は99.4%（プロピレンオキシド基準）であった。IRスペクトルにより構造解析をしたがプロピレンカーボネート99%以上の純度を示した。

【0045】実施例2

プロピレンオキシド（東京化成工業株式会社）10g（172mmol）と無水臭化リチウム（関東化学株式会社）0.149g（1.72mmol）を50mlの耐圧反応容器に仕込み、液体二酸化炭素を15.2MPaで圧入し、373.2Kで1時間反応させた。反応終了後、反応液を室温にまで冷却し、放圧後反応器から反応液を取り出し、ガスクロマトグラフィー法により生成物を分析した。収率は99%であった。

【0046】実施例3

プロピレンオキシド（東京化成工業株式会社）10g（172mmol）と無水臭化リチウム0.447g（5.16mmol）（関東化学株式会社）を50mlの耐圧反応容器に仕込み、液体二酸化炭素を8.1MPaで圧入し、313.2Kで1時間反応させた。反応終了後、反応液を室温にまで冷却し、放圧後反応器から反応液を取り出しガスクロマトグラフィー法により生成物を分析した。収率は55%であった。

【0047】実施例4

実施例1においてプロピレンオキシドの代わりにオキセタン（東京化成工業株式会社）10g（172mmol）を用いて反応を行ったところトリメチレンカーボネートが72%の収率で得られた。

【0048】実施例5

実施例1においてプロピレンオキシドの代わりにオキセパン（東京化成工業株式会社）10g（99.8mmol）と無水臭化リチウム0.087g（1mmol）（関東化学株式会社）を用いて反応を行ったところヘキサメチレンカーボネートが61%の収率で得られた。

【0049】実施例6

実施例1において無水臭化リチウムの代わりに塩化カリウム0.128g（1.72mmol）を用いて反応を行ったところプロピレンカーボネートが87%収率で得られた。

【0050】実施例7

実施例1において無水臭化リチウムの代わりに無水塩化マグネシウム0.164g (1.72mmol)を用いて反応を行ったところプロピレンカーボネートが92%収率で得られた。

【0051】比較例1

実施例1において二酸化炭素圧力を0.93Mpaとして反応を行ったところプロピレンカーボネートは全く生成しなかった。

【0052】比較例2

実施例1において反応温度を323.2K、圧力を5.07Mpaとして反応を行ったところ、プロピレンカーボネートは全く生成しなかった。

【0053】比較例3

実施例1において反応温度を333.2K、圧力を6.08Mpaとして反応を行ったところ、プロピレンカーボネートは全く生成しなかった。

【0054】比較例4

実施例1においてプロピレンオキシドの代わりにスチレンオキシド10g (83.2mmol)および無水臭化リチウム72.3mg (0.832mmol)および二酸化炭素圧力を0.93Mpaとして反応を行ったところスチレンカーボネートは全く生成しなかった。

【0055】

【発明の効果】本発明のカーボネート化合物の製造方法により、極めて高い効率でカーボネート化合物を製造することができる。また、触媒として安定でありかつ扱いやすい塩を選ぶことにより、反応の前後で変化がなく、回収することによって触媒の再利用が可能となる。本発明のカーボネート化合物の製造方法は、反応性、選択性が非常に高く、カーボネート類を製造する反応装置は必ずしも大型化する必要がなく、有害な廃棄物などが排出されないなどの特徴を有するので工業的に有利に経済的にカーボネート化合物を大量製造するのに適している。

フロントページの続き

(72)発明者 佐古 猛

茨城県つくば市東一丁目1番 工業技術院
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 神澤 千代志

茨城県つくば市東一丁目1番 工業技術院
物質工学工業技術研究所内